

**PERMANENT MAGNET ALLOY POWDER AND PRODUCTION THEREOF**

Patent Number: JP7173501  
Publication date: 1995-07-11  
Inventor(s): KANEKIYO HIROKAZU; others: 01  
Applicant(s): SUMITOMO SPECIAL METALS CO LTD  
Requested Patent: ■ JP7173501  
Application Number: JP19930343903 19931216  
Priority Number(s):  
IPC Classification: B22F1/00; C22C38/00; H01F1/053  
EC Classification:  
Equivalents:

---

**Abstract**

---

**PURPOSE:**To obtain the permanent magnet alloy powder excellent in coercive force  $iH_c$  and residual magnetic flux density  $B_r$  by specifying the production conditions of a material having a specified composition and controlling the structure and crystal structure.

**CONSTITUTION:**The molten (Fe, M)-Mn-B-R or (Fe, M, Co)-Mn-B-R alloy (R is Nd or Pr, and M is one or  $\geq 2$  kinds among Al, Si, S, Ni, Cu, Zn, Ga, Ag, Pt, Au and Pb) having a specified composition is super rapidly cooled to form an amorphous structure or the structure wherein crystallites and the amorphous structure coexist, and crystallization heat treatment is applied under specified conditions to obtain a crystallite aggregate wherein a ferromagnetic soft magnetic phase consisting essentially of iron and iron and a hard magnetic phase having an  $Nd_3Fe_{14}B$ -type crystal structure coexist in the same granular body and with the average crystal particle diameter of each phase controlled to 1-50nm. A permanent magnet powder having a low content of rare-earth element and having  $\geq 5kOe$   $iH_c$  and  $\geq 6.5kG$   $B_r$  is obtained in this way.

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-173501

(43)公開日 平成7年(1995)7月11日

(51)IntCl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 2 2 F 1/00	Y			
	B			
	C			
C 2 2 C 38/00	3 0 3 D			
			H 0 1 F 1/ 04	H
			審査請求 未請求 請求項の数4	FD (全 7 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平5-343903

(22)出願日 平成5年(1993)12月16日

(71)出願人 000183417

住友特殊金属株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目7番19号

(72)発明者 金清 裕和

大阪府三島郡島本町江川2丁目15-17 住  
友特殊金属株式会社山崎製作所内

(72)発明者 広沢 哲

大阪府三島郡島本町江川2丁目15-17 住  
友特殊金属株式会社山崎製作所内

(74)代理人 弁理士 押田 良久

(54)【発明の名称】 永久磁石合金粉末とその製造方法

(57)【要約】 (修正有)

【目的】 5 kOe以上の保磁力  $iH_c$  と6 kG以上の  
残留磁束密度  $B_r$  を有した永久磁石合金粉末とその製造  
方法の提供。

【構成】 希土類元素の含有量が少ない特定組成の (F  
e, M) - Mn - B - R あるいは (F e, M, C o) -  
Mn - B - R 合金溶湯 (RはNdまたはPr, MはA  
l, S i, S, N i, C u, Z n, G a, A g, P t,  
A u, P bの1種または2種以上) を超急冷法にて実質  
的にアモルファス組織あるいは微細結晶とアモルファス  
が混在する組織となし、これに特定条件の結晶化熱処理  
を施すことにより、 $\alpha$ -鉄及び鉄を主成分とする強磁性  
の軟磁性相と、Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B型結晶構造を有する硬磁  
性相とが同一粉末粒子中に共存し、各構成相の平均結晶  
粒径が1 nm~50 nmの範囲にある微結晶集合体を得  
ることにより、 $iH_c \geq 5.0$  kOe、 $B_r \geq 6.5$  k  
G、(BH) max  $\geq 8$  MG Oeの磁気特性を有し、ボ  
ンド磁石用原料として、最適な永久磁石合金粉末を得  
る。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 組成式を  $(\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x)_{100-y-z-a}\text{Mn}_y\text{B}_z\text{R}_a$  (但しRはPrまたはNdの1種または2種、MはAl、Si、S、Ni、Cu、Zn、Ga、Ag、Pt、Au、Pbの1種または2種以上)と表し、組成範囲を限定する記号x、y、z、aが下記値を満足し、 $\alpha$ -鉄及び鉄を主成分とする強磁性の軟磁性相と、Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B型結晶構造を有する硬磁性相とが同一粉末粒子中に共存し、各構成相の平均結晶粒径が1nm~50nmの範囲にあり、平均粒径が3 $\mu\text{m}$ ~500 $\mu\text{m}$ 、磁気特性が1Hc $\geq$ 5kOe、Br $\geq$ 5.5kG、(BH)max $\geq$ 7MGOeであることを特徴とする永久磁石合金粉末。

$$0.01 \leq x \leq 7 \text{ at } \%$$

$$10 \leq y \leq 30 \text{ at } \%$$

$$3 \leq z \leq 6 \text{ at } \%$$

$$0.005 \leq a \leq 0.3$$

【請求項2】 組成式を  $(\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x\text{Co}_b)_{100-y-z-a}\text{Mn}_y\text{B}_z\text{R}_a$  (但しRはPrまたはNdの1種または2種、MはAl、Si、S、Ni、Cu、Zn、Ga、Ag、Pt、Au、Pbの1種または2種以上)と表し、組成範囲を限定する記号x、y、z、a、bが下記値を満足し、 $\alpha$ -鉄及び鉄を主成分とする強磁性の軟磁性相と、Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B型結晶構造を有する硬磁性相とが同一粉末粒子中に共存し、各構成相の平均結晶粒径が1nm~50nmの範囲にあり、平均粒径が3 $\mu\text{m}$ ~500 $\mu\text{m}$ 、磁気特性が1Hc $\geq$ 5kOe、Br $\geq$ 6kG、(BH)max $\geq$ 7MGOeであることを特徴とする永久磁石合金粉末。

$$0.01 \leq x \leq 7 \text{ at } \%$$

$$10 \leq y \leq 30 \text{ at } \%$$

$$3 \leq z \leq 6 \text{ at } \%$$

$$0.005 \leq a \leq 0.3$$

$$0.005 \leq b \leq 0.5$$

【請求項3】 組成式を  $(\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x)_{100-y-z-a}\text{Mn}_y\text{B}_z\text{R}_a$  (但しRはPrまたはNdの1種または2種、MはAl、Si、S、Ni、Cu、Zn、Ga、Ag、Pt、Au、Pbの1種または2種以上)と表し、組成範囲を限定する記号x、y、z、aが下記値を満足する合金溶湯を回転ロールを用いた超急冷法、スプラット急冷法、ガスアトマイズ法あるいはこれらを組み合わせて急冷し、アモルファス組織あるいは微細結晶とアモルファスが混在する組織となし、さらに結晶化が開始する温度付近から600℃~750℃の処理温度までの昇温速度が10℃/分~50℃/秒になる結晶化熱処理を施し、 $\alpha$ -鉄及び鉄を主成分とする強磁性の軟磁性相と、Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B型結晶構造を有する硬磁性相とが同一粉末粒子中に共存し、各構成相の平均結晶粒径が1nm~50nmの範囲にある微結晶集合体を得たのち、必要に応じてこれを平均粒径3 $\mu\text{m}$ ~500 $\mu\text{m}$ に粉砕して永久磁

石合金粉末を得ることを特徴とする永久磁石合金粉末の製造方法。

$$0.01 \leq x \leq 7 \text{ at } \%$$

$$10 \leq y \leq 30 \text{ at } \%$$

$$3 \leq z \leq 6 \text{ at } \%$$

$$0.005 \leq a \leq 0.3$$

【請求項4】 組成式を  $(\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x\text{Co}_b)_{100-y-z-a}\text{Mn}_y\text{B}_z\text{R}_a$  (但しRはPrまたはNdの1種または2種、MはAl、Si、S、Ni、Cu、Zn、Ga、Ag、Pt、Au、Pbの1種または2種以上)と表し、組成範囲を限定する記号x、y、z、a、bが下記値を満足する合金溶湯を回転ロールを用いた超急冷法、スプラット急冷法、ガスアトマイズ法あるいはこれらを組み合わせて急冷し、アモルファス組織あるいは微細結晶とアモルファスが混在する組織となし、さらに結晶化が開始する温度付近から600℃~750℃の処理温度までの昇温速度が10℃/分~50℃/秒になる結晶化熱処理を施し、 $\alpha$ -鉄及び鉄を主成分とする強磁性の軟磁性相と、Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B型結晶構造を有する硬磁性相とが同一粉末粒子中に共存し、各構成相の平均結晶粒径が1nm~50nmの範囲にある微結晶集合体を得たのち、必要に応じてこれを平均粒径3 $\mu\text{m}$ ~500 $\mu\text{m}$ に粉砕して永久磁石合金粉末を得ることを特徴とする永久磁石合金粉末の製造方法。

$$0.01 \leq x \leq 7 \text{ at } \%$$

$$10 \leq y \leq 30 \text{ at } \%$$

$$3 \leq z \leq 6 \text{ at } \%$$

$$0.005 \leq a \leq 0.3$$

$$0.005 \leq b \leq 0.5$$

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】この発明は、各種モーターやアクチュエーター並びに磁気センサー用磁気回路などに最適なボンド磁石用永久磁石合金粉末とその製造方法に係り、希土類元素の含有量が少ない特定組成の(Fe, M)-Mn-B-Rまたは(Fe, M, Co)-Mn-B-R合金溶湯を回転ロールを用いた超急冷法、スプラット急冷法、ガスアトマイズ法あるいはこれらの併用法にてアモルファス組織あるいは微細結晶とアモルファスが混在する組織とし、特定の熱処理にて $\alpha$ -鉄及び鉄を主成分とする強磁性の軟磁性相とNd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B型結晶構造の硬磁性相との微細結晶集合体からなる合金粉末を得、これを樹脂にて結合することにより、ハードフェライト磁石では得られない5kG以上の残留磁束密度Brを有するFe-B-R系ボンド磁石を得ることができる永久磁石合金粉末とその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】家電用機器や電装品用に用いられるステッピングモーター、パワーモーター並びにアクチュエーターなどに使用される永久磁石は主にハードフェライト

磁石に限定されていたが、低温での  $iH_c$  低下に伴う低温減磁特性が有ること、セラミックス材質のために機械的強度が低くて割れ、欠けが発生し易いこと、複雑な形状が得難いことなどの問題があった。

【0003】今日、自動車は省資源のため車両の軽量化による燃費の向上が強く要求されており、自動車用電装品はより一層の小型、軽量化が求められている。また、自動車用電装品以外の家電用モーターなどの用途においても、性能対重量比を最大にするための設計が検討されており、現在のモーター構造では磁石材料として  $Br$  が 5~7 kG 程度のものが最適とされているが、従来のハードフェライト磁石では得ることができない。

【0004】例えば、 $Nd-Fe-B$  系ボンド磁石ではかかる磁気特性を満足するが、金属の分離精製や還元反応に多大の工程並びに大規模な設備を要する  $Nd$  などを 10~15 at% 含有しているため、ハードフェライト磁石に比較して著しく高価である。また、多極着磁の際の磁極間ピッチが最小 1.6 mm 程度であるため、ステッピングモーターの回転むらの改善並びにサーボモーターに匹敵する位置決め精度を得るためのより一層の多極着磁ができず、現在のところ、5 kG 以上の  $Br$  を有し、安価で容易に多極着磁が可能な永久磁石材料は、見

出されていない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】一方、 $Nd-Fe-B$  系磁石において、最近、 $Nd_{14}Fe_{17}B_1$  (at%) 近傍で  $Fe_3B$  型化合物を主相とする磁石材料が提案 (R. Coehoorn 等, J. de Phys., C 8, 1988, 669~670 頁) された。この磁石材料はアモルファスリボンを熱処理することにより、軟磁性である  $Fe_3B$  と硬磁性である  $Nd_2Fe_{14}B$  の結晶集合組織を有する準安定構造の永久磁石であるが、 $iH_c$  が 2~3 kOe 程度と低く、またこの  $iH_c$  を得るための熱処理条件が狭く限定され、工業生産上実用的でない。

【0006】この  $Fe_3B$  型化合物を主相とする  $Nd-Fe-B$  磁石の  $Nd$  の一部を  $Dy$  と  $Tb$  で置換して  $iH_c$  を 3~5 kOe に改善する研究が発表されているが、高価な元素を添加するため原材料の価格が上がる問題のほか、添加希土類元素はその磁気モーメントが  $Nd$  や  $Fe$  の磁気モーメントと反平行して結合するため磁化並びに減磁曲線の角型性が劣化する問題がある (R. Coehoorn, J. Magn. Magn. Mat., 83 (1990) 228~230 頁)。

【0007】他の研究 (Shen Bao-gen 等, J. Magn. Magn. Mat., 89 (1991) 335~340 頁) として、 $Fe$  の一部を  $Co$  にて置換してキュリー温度を上昇させ、 $iH_c$  の温度係数を改善するものであるが、 $Co$  の添加にともない  $Br$  を低下させる問題がある。

【0008】いずれにしても  $Fe_3B$  型  $Nd-Fe-B$  系磁石は、超急冷法によりアモルファス化した後、熱処理して硬磁性材料化できるが、 $iH_c$  が低く、かつ前記熱処理条件が狭く、安定した工業生産ができず、ハードフェライト磁石の代替えとして安価に提供することができない。

【0009】この発明は、含有する希土類が少ない  $Fe-B-R$  系磁石 ( $R$  は希土類元素) の  $iH_c$  を向上させ、安定した工業生産を可能にするため、5 kOe 以上の保磁力  $iH_c$  と 6 kG 以上の残留磁束密度  $Br$  を有しハードフェライト磁石に匹敵するコストパフォーマンスを有し、安価に提供できる  $Fe-B-R$  系磁石を得るための永久磁石合金粉末とその製造方法の提供を目的としている。

【0010】

【課題を解決するための手段】この発明は、軟磁性相と硬磁性相が混在する低希土類濃度の  $Fe-B-R$  系磁石の  $iH_c$  を向上させ、安定した工業生産を可能にする永久磁石合金粉末を目的に種々検討した結果、希土類元素の含有量が少なく、鉄基合金あるいは鉄の一部を  $Co$  で置換した鉄基合金に、 $Mn$  と  $Al$ 、 $Si$ 、 $S$ 、 $Ni$ 、 $Cu$ 、 $Zn$ 、 $Ga$ 、 $Ag$ 、 $Pt$ 、 $Au$ 、 $Pb$  の 1 種または 2 種以上を添加した特定組成の合金溶湯を超急冷法等にてアモルファス組織あるいは微細結晶とアモルファスが混在する組織となし、特定の昇温速度による熱処理にて微細結晶集合体を得ることにより、ハードフェライト磁石では得られなかった 5.5 kG 以上の残留磁束密度  $Br$  を有するボンド磁石に最適の希土類永久磁石合金粉末が得られることを知見し、この発明を完成した。

【0011】この発明は、組成式を  $(Fe_{1-x}M_x)_{100-x-y-z-a-b}Mn_xB_yR_z$  あるいは  $(Fe_{1-x}M_xCo)_{100-x-y-z-a-b}Mn_xB_yR_z$  (但し  $R$  は  $Pr$  または  $Nd$  の 1 種または 2 種、 $M$  は  $Al$ 、 $Si$ 、 $S$ 、 $Ni$ 、 $Cu$ 、 $Zn$ 、 $Ga$ 、 $Ag$ 、 $Pt$ 、 $Au$ 、 $Pb$  の 1 種または 2 種以上) と表し、組成範囲を限定する記号  $x$ 、 $y$ 、 $z$ 、 $a$ 、 $b$  が下記値を満足し、 $\alpha$ -鉄及び鉄を主成分とする強磁性の軟磁性相と、 $Nd_2Fe_{14}B$  型結晶構造を有する硬磁性相とが同一粉末粒子中に共存し、各構成相の平均結晶粒径が 1 nm~50 nm の範囲にあり、平均粒径が 3  $\mu m$ ~500  $\mu m$ 、磁気特性が  $iH_c \geq 5 kOe$ 、 $Br \geq 6 kG$ 、 $(BH)_{max} \geq 7 MGOe$  であることを特徴とする永久磁石合金粉末である。

$0.01 \leq x \leq 7 at\%$

$10 \leq y \leq 30 at\%$

$3 \leq z \leq 6 at\%$

$0.005 \leq a \leq 0.3$

$0.005 \leq b \leq 0.5$

【0012】また、この発明は、(1) 組成式を  $(Fe_{1-x}M_x)_{100-x-y-z-a-b}Mn_xB_yR_z$  あるいは  $(Fe_{1-x}M_xCo)_{100-x-y-z-a-b}Mn_xB_yR_z$  (但し  $R$  は  $Pr$  また

はNdの1種または2種、MはAl、Si、S、Ni、Cu、Zn、Ga、Ag、Pt、Au、Pbの1種または2種以上)と表し、組成範囲を限定する記号x、y、z、a、bが上記値を満足する合金溶湯を回転ロールを用いた超急冷法、スブラット急冷法、ガスアトマイズ法あるいはこれらを組み合わせて急冷し、アモルファス組織あるいは微細結晶とアモルファスが混在する組織となし、(2)さらに結晶化が開始する温度付近から600℃~750℃の処理温度までの昇温速度が10℃/分~50℃/秒になる結晶化熱処理を施し、(3)α-鉄及び鉄を主成分とする強磁性の軟磁性相と、Nd<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub> B型結晶構造を有する硬磁性相とが同一粉末粒子中に共存し、各構成相の平均結晶粒径が1nm~50nmの範囲にある微結晶集合体を得たのち、(4)必要に応じてこれを、平均粒径3μm~500μmに粉碎して磁石合金粉末を得ることを特徴とする永久磁石合金粉末の製造方法である。

#### 【0013】組成の限定理由

希土類元素RはPrまたはNdの1種または2種を特定量含有のときのみ、高い磁気特性が得られ、他の希土類、例えばCe、LaではiHcが2kOe以上の特性が得られず、またSm以降の中希土類元素、重希土類元素は磁気特性の劣化を招来するとともに磁石を高価格にするため好ましくない。Rは、3at%未満では5.0kOe以上のiHcが得られず、また6at%を超えると6kG以上のBrが得られないため、3~6at%の範囲とする。好ましいRの範囲は4~5.5at%である。

【0014】Bは、10at%未満では超急冷法を用いてもアモルファス組織が得られず、熱処理を施しても3kOe未満のiHcしか得られない。また30at%を超えると5kOe以上のiHcが得られないため、10~30at%の範囲とする。好ましいBの範囲は15~20at%である。

【0015】Mnは、iHcの向上に有効であるが、0.01at%未満ではかかる効果が得られず、また、7at%を超えるとBrが大きく低下し、6kG以上のBrが得られないため、0.01~7at%の範囲とする。好ましいMnの範囲は1~5at%である。

【0016】添加元素MのAl、Si、S、Ni、Cu、Zn、Ga、Ag、Pt、Au、Pbは、減磁曲線の角型性を改善し、Brおよび(BH)maxを増大させる効果を有するためにFeと置換するが、Feに対する置換量が0.5%未満ではかかる効果が得られず、30%を超えると5.5kG以上のBrが得られないため、Feに対する置換量はFe+Co+Mの0.5%~30%とする。好ましい範囲は1~15%である。

【0017】Coは、Br、減磁曲線の角型性及び温度特性の向上に有効であるが、Feに対する置換量が0.5%未満ではかかる効果が得られず、また、50%を超えると6kG以上のBrが得られないため、Feに対する

る置換量はFe+Co+Mの0.5~50%の範囲とする。好ましいCoの範囲は2~10%である。

【0018】Feは、上述の元素の含有残余を占める。

#### 【0019】製造条件の限定理由

この発明において、上述の特定組成の合金溶湯を超急冷法にてアモルファス組織あるいは微細結晶とアモルファスが混在する組織となし、結晶化が開始する温度付近から600℃~750℃の処理温度までの昇温速度が10℃/分~50℃/秒になる結晶化熱処理を施すことにより、α-鉄及び鉄を主成分とする強磁性の軟磁性相と、Nd<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub> B型結晶構造を有する硬磁性相とが同一粉末粒子中に共存し、各構成相の平均結晶粒径が1nm~50nmの範囲にある微結晶集合体を得ることが最も重要であり、合金溶湯の超急冷処理には公知の回転ロールを用いた超急冷法を採用できるが、実質的にアモルファス組織あるいは微細結晶とアモルファスが混在する組織が得られれば、回転ロールを用いた超急冷法の他にもスブラット急冷法、ガスアトマイズ法あるいはこれらを組み合わせた急冷方法を採用してもよい。例えば、Cu製ロールを用いる場合は、そのロール表面周速度が10~50m/秒の範囲が好適な急冷組織が得られるため好ましい。すなわち周速度が10m/秒未満ではアモルファスとなら好ましくなく、ロール表面周速度が50m/秒を超えると、結晶化の際、良好な硬磁気特性の得られる微細結晶集合体とならず好ましくない。ただし、超急冷後の組織において、少量のα-Fe相や準安定Nd-Fe-B化合物相が急冷薄帯中に存在しても特性を著しく低下させるものでなく許容される。

【0020】この発明において、上述の特定組成の合金溶湯を超急冷法にて実質的にアモルファス組織あるいは微細結晶とアモルファスが混在する組織となした後、磁気特性が最高となる熱処理は組成に依存するが、熱処理温度が600℃未満ではNd<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub> B相が析出しないためiHcが発現しない、また750℃を超えると粒成長が著しく、iHc、Br及び減磁曲線の角型性が劣化し、上述の磁気特性が得られないため、熱処理温度は600~750℃に限定する。熱処理雰囲気は酸化を防止するため、Ar、N<sub>2</sub>ガスなどの不活性ガス雰囲気もしくは10<sup>-3</sup>Torr以上の真空中が好ましい。得られる合金粉末の磁気特性は熱処理時間には依存しないが、6時間を超えると若干時間の経過とともにBrが低下する傾向にあるため、熱処理時間は6時間未満が好ましい。

【0021】この発明において重要な特徴として、熱処理に際して結晶化が開始する温度付近からの昇温速度であり、10℃/分未満の昇温速度では、昇温中に粒成長が起こり、良好な硬磁気特性が得られる微細結晶集合体とならず、5kOe以上のiHcが得られず好ましくない。また、50℃/秒を超える昇温速度では、600℃を通過してから生成するNd<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub> B相の析出が十分に行われず、iHcが低下するだけでなく、磁化曲線の

第2象限にBr点近傍に磁化の低下のある減磁曲線となり、(BH)maxが劣化するため好ましくない。なお、熱処理に際して結晶化が開始する温度までの昇温速度は任意であり、急速加熱などを適用して処理能率を高めることができる。

#### 【0022】結晶構造

この発明による希土類永久磁石合金粉末の結晶相は、 $\alpha$ -鉄及び鉄を主成分とする強磁性の軟磁性相と、Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B型結晶構造を有する硬磁性相とが同一粉末粒子中に共存し、各構成相の平均結晶粒径が1nm~50nmの微細結晶集合体からなることを特徴としている。さらに好ましい平均結晶粒径は1nm~20nmである。この発明において、永久磁石合金の平均結晶粒径が50nmを超えると、減磁曲線の角型性が著しく劣化し、Br $\geq$ 6kG、(BH)max $\geq$ 7MGOeの磁気特性を得ることができない。また、平均結晶粒径は細かいほど好ましいが、1nm未満の平均結晶粒径を得ることは工業生産上困難であるため、下限を1nmとする。

#### 【0023】磁石化方法

特定組成の合金溶湯を前述の超急冷法にてアモルファス組織あるいは微細結晶とアモルファスが混在する組織となし、結晶化が開始する温度付近から600℃~750℃の処理温度までの昇温速度が10℃/分~50℃/秒になる結晶化熱処理を施すことにより、平均結晶粒径が1nm~50nmの微細結晶集合体として得たこの発明による永久磁石合金粉末を用いて磁石化するには、750℃以下で固化、圧密化できる公知の焼結磁石化方法並びにボンド磁石化方法の何れも採用することができ、必要な場合は、当該合金を平均粒径が3 $\mu$ m~500 $\mu$ mの合金粉末に粉碎したのち、公知のバインダーと混合して所要のボンド磁石となすことにより、5kG以上の残留磁束密度Brを有するボンド磁石を得ることができる。

#### 【0024】

【作用】この発明は、希土類元素の含有量が少ない特定組成の(Fe, M)-Mn-B-R合金溶湯あるいは(Fe, M, Co)-Mn-B-R合金溶湯(RはNdまたはPr)を前述の超急冷法にて実質的にアモルファス組織あるいは微細結晶とアモルファスが混在する組織となし、得られたリボン、フレーク、球状粉末を結晶化が開始する温度付近から600℃~750℃の処理温度までの昇温速度が10℃/分~50℃/秒になる結晶化熱処理を施すことにより、 $\alpha$ -鉄及び鉄を主成分とする強磁性の軟磁性相と、Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B型結晶構造を有する硬磁性相とが同一粉末粒子中に共存し、各構成相の平均結晶粒径が1nm~50nmの範囲にある微結晶集合体を得る。この際、Mnを加えることで組織がMnを含まない組成に比べ約1/2~1/3に微細化されること、Mnの一部が硬磁性相であるR<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B相のFe原子と置換することでR<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B相の異方性定数が向

上することにより、iHcは改善されるが、同時にMnはFeとの磁氣的結合が反強磁性的であるため磁化の大幅な低下を招来する。しかしながら、添加元素M(Al, Si, S, Ni, Cu, Zn, Ga, Ag, Pt, Au, Pbの1種または2種以上)の添加により、Fe-M, Mn-M, Fe-Mn-Mの強磁性を有する金属間化合物を作るため、磁化の大幅な低下を招くことなくiHcを改善することができる。さらに、Feの一部がCoの一部で置換されることで、一層磁化の低下が抑制され、Br及び減磁曲線の角型性を損なうことなくiHcを改善することができる。また、R<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B相のFeの一部がCoで置換されることにより、キュリー温度が上昇し、iHcの温度係数が改善され、iHc $\geq$ 5kOe、Br $\geq$ 6.5kG、(BH)max $\geq$ 8MGOeの磁気特性を有する温度特性の優れた永久磁石合金粉末を得ることができる。

#### 【0025】

##### 【実施例】

##### 実施例1

表1のNo. 1~10の組成となるように、純度99.5%以上のFe, Co, Mn, Al, Si, S, Ni, Cu, Zn, Ga, Ag, Pt, Au, Pb, B, Nd, Prの金属を用いて、総量が30grとなるように秤量し、底部に直径0.8mmのオリフィスを有する石英のつぼ内に投入し、圧力56cmHgのAr雰囲気中で高周波加熱により溶解し、溶解温度を1400℃にした後、湯面をArガスにより加圧して室温にてロール周速度20m/秒にて高速回転するCu製ロールの外周面に0.7mmの高さから溶湯を噴出させて、幅2~3mm、厚み20 $\mu$ m~40 $\mu$ mの超急冷薄帯を作製した。得られた超急冷薄帯をCuK $\alpha$ の特性X線によりアモルファスであることを確認した。

【0026】この超急冷薄帯をArガス中で結晶化が開始する580℃~600℃まで急速加熱した後、580℃以上を表1に示す昇温速度で昇温し、表1に示す熱処理温度で7分間保持し、その後室温まで冷却して薄帯を取り出し、幅2~3mm、厚み20 $\mu$ m~40 $\mu$ m、長さ3mm~5mmの試料を作製し、VSMを用いて磁気特性を測定した。測定結果を表2に示す。なお、試料の構成相を、CuK $\alpha$ の特性X線で調査した結果、Mn量が3at%未満のときは、 $\alpha$ -Fe相、Fe<sub>3</sub>B相、Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B相が混在する多相組織であったが、Mn量が3at%以上のときは、 $\alpha$ -Fe相、Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B相は確認できたものの鉄を主成分とするホウ化物相などは存在量が少ないため確認できなかった。なお、MnとCoはこれらの各相でFeの一部を置換する。平均結晶粒径はいずれも30nm以下であった。

##### 【0027】比較例

表1のNo. 11の組成となるように純度99.5%以上のFe, B, Ndを用いて実施例1と同条件で超急冷

薄帯を作製した。得られた薄帯を実施例1と同一条件の熱処理を施し、冷却後に実施例1と同条件で試料化（比較例No. 11）してVSMを用いて磁気特性を測定した。測定結果を表2に示す。なお、試料の構成相は、Fe<sub>2</sub>B相を主相とする $\alpha$ -Fe相とNd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B相が混在する多相組織であり、平均結晶粒径は50nm前後と実施例No. 1～No. 10に比べて粗大であった。

#### 【0028】実施例2

実施例1で得られた表1の組成No. 2, 7の超急冷薄帯を、表1の熱処理後に平均粒径は150 $\mu$ m以下に粉砕し、エポキシ樹脂からなるバインダーを3wt%の割\*

\* 合で混合したのち、12mm $\times$ 12mm $\times$ 8mm寸法のボンド磁石を作成した。得られたボンド磁石（組成No. 2）の磁気特性は、密度6.0g/cm<sup>3</sup>、iHc=6.4kOe、Br=8.5kG、(BH)<sub>max</sub>=8.7MGoeであった。得られたボンド磁石（組成No. 6）の磁気特性は、密度6.0g/cm<sup>3</sup>、iHc=6.0kOe、Br=8.6kG、(BH)<sub>max</sub>=9.0MGoeであった。

#### 【0029】

【表1】

		組成(at%)						昇温速度 (℃/分)	熱処理 温度℃
		R	Fe	Co	Mn	M	B		
本 発 明	1	Nd4.5	76.5	—	1	Al3	15	15	630
	2	Nd4.5	69	—	3	Si5	18.5	15	650
	3	Nd3.5Pr1	71.5	—	3	S3	18.5	15	650
	4	Nd3Pr2	70	—	5	Ga1	19.0	15	640
	5	Nd5.5	52	—	7	Zn2	18.5	15	640
	6	Nd2.5Pr2	66	5	3	Ni3	18.5	15	650
	7	Nd5	61	7	5	Cu2	20	15	660
	8	Nd3Pr3	53	10	7	Pb5	19	20	670
	9	Nd5.5	64	5	5	Ag2	18.5	20	650
	10	Nd5.5	59	10	5	Au2	18.5	20	640
比 較 例	11	Nd4.5	77	—	—	—	18.5	15	630

#### 【0030】

【表2】

		磁石特性		
		Br (kG)	iHc (kOe)	(BH) <sub>max</sub> MGoe
本 発 明	1	11.3	5.2	14.5
	2	10.7	6.4	14.0
	3	10.9	6.2	14.1
	4	10.1	7.1	13.3
	5	9.0	8.3	11.8
	6	11.0	6.1	14.1
	7	10.4	7.6	13.4
	8	9.3	8.8	12.2
	9	10.6	7.4	13.4
	10	10.2	7.7	13.7
比 較 例	11	12.0	3.5	11.0

#### 【0031】

30 【発明の効果】この発明は、希土類元素の含有量が少ない特定組成の(Fe, M)-Mn-B-R合金溶湯あるいは(Fe, M, Co)-Mn-B-R合金溶湯(RはNdまたはPr)を超急冷法にて実質的にアモルファス組織あるいは微細結晶とアモルファスが混在する組織となし、得られたリボン、フレーク、球状粉末に特定条件の結晶化熱処理を施すことにより、 $\alpha$ -鉄及び鉄を主成分とする強磁性の軟磁性相と、Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B型結晶構造を有する硬磁性相とが同一粉末粒子中に共存し、各構成相の平均結晶粒径が1nm～50nmの範囲にある微結晶集合体を得るもので、この際、Mnを加えることで組織がMnを含まない組成に比べ約1/2～1/3に微細化されること、Mnの一部が硬磁性相であるR<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B相のFe原子と置換することにより、iHcは改善され、また、MnはFeとの磁氣的結合が反強磁性的であるため磁化の低下を招来するが、添加元素M(Al, Si, S, Ni, Cu, Zn, Ga, Ag, Pt, Au, Pbの1種または2種以上)の添加により、Fe-M, Mn-M, Fe-Mn-Mの強磁性を有する金属間化合物を作るため、磁化の大幅な低下を招くことなくiHcを改

11

善することができ、さらに、Feの一部がCoの一部で置換されることで、一層磁化の低下が抑制され、Br及び減磁曲線の角型性を損なうことなくiHcを改善することができる。また、 $R_2Fe_{14}B$ 相のFeの一部がCoで置換されることにより、キュリー温度が上昇し、iHcの温度係数が改善され、 $iHc \geq 5 kOe$ 、 $Br \geq 6.5 kG$ 、 $(BH)_{max} \geq 8 MG Oe$ の磁気特性を

12

有する温度特性の優れた永久磁石合金粉末を得ることができる。また、この発明による永久磁石合金粉末は、希土類元素の含有量が少なく、製造方法が簡単で大量生産に適しているため、 $5 kOe$ 以上のiHc、 $5 kG$ 以上の残留磁束密度Brを有し、ハードフェライト磁石を超える磁気的性能を有するボンド磁石を提供できる。

---

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>6</sup>

識別記号

庁内整理番号

FI

技術表示箇所

H01F 1/053